

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

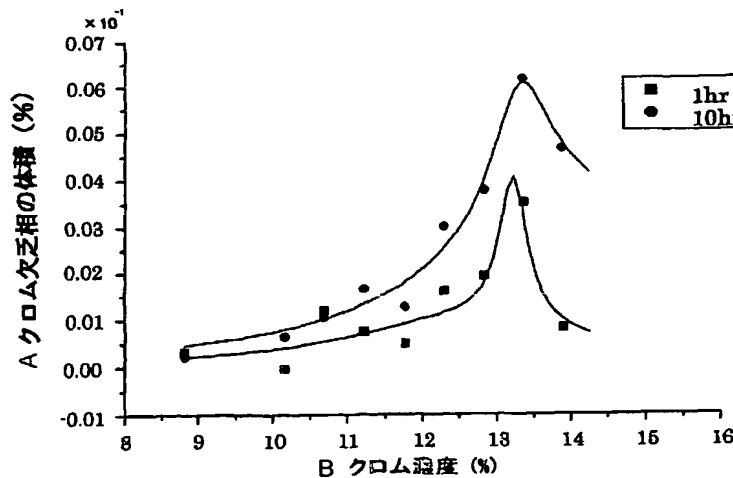
(10) 国際公開番号  
WO 03/087804 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G01N 27/72 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04581 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 高橋 正氣 (TAKA-HASHI, Seiki) [JP/JP]; 〒020-0851 岩手県 盛岡市 向中野字八日市場37-1 Iwate (JP).  
(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003) (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県 横浜市 磯子区 中原 4-26-32-211 西 特許事務所 Kanagawa (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, US.  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).  
(30) 優先権データ: 特願2002-110706 2002 年 4 月 12 日 (12.04.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町 4-1-8 Saitama (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF NONDESTRUCTIVE EXAMINATION OF CHROMIUM-CONTAINING NICKEL-BASED ALLOY FOR GRAIN BOUNDARY CORROSION AND EXAMINATION APPARATUS

(54) 発明の名称: クロムを含むニッケル基合金の粒界腐食の非破壊検査方法及び検査装置



A...VOLUME OF CHROMIUM-DEFICIENT PHASE (%)  
B...CHROMIUM CONCENTRATION (%)

(57) Abstract: Conventional methods of examining chromium-containing nickel-based alloys, such as Inconel 600 alloy, for chromium-deficient phases necessitate surface corrosion or cutting and hence are methods accompanied by destruction and contrary to the idea of nondestructive examination. The information obtainable with the methods has been limited to one concerning surface chromium-deficient phases. The method, which is for examining a chromium-containing nickel-based alloy for grain boundary corrosion based on thermal sensitization, comprises: measuring the saturation magnetization  $M_s(T_i)$

[続葉有]



2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

of a test piece at each of temperatures distributed at the same interval throughout the range of from the minimum to the maximum Curie temperatures corresponding to the chromium concentrations in the chromium-deficient phase of the alloy; and quantitatively determining the average spatial distribution of the chromium-deficient phase of the test piece, i.e., the volumes for respective chromium concentrations of the chromium-deficient phase at around grain boundaries, using a given arithmetic expression.

(57) 要約: インコネル 600 合金などクロムを含有するニッケル基合金のクロム欠乏相の従来の検査方法は表面を腐食したり、破断させたりするために破壊を伴い非破壊検査の理念に反する方法である。また、表面のクロム欠乏相の情報しか得ることが出来なかった。クロムを含むニッケル基合金の熱鋭敏化による粒界腐食を検査する方法において、該合金のクロム欠乏相のクロム濃度に対応するキュリー温度の最低から最高までの範囲内における測定温度範囲を等分した各測定温度でのテストピースの飽和磁化  $M_s(T_i)$  を測定することにより、所定の演算式によりテストピースのクロム欠乏相の平均の空間分布、すなわち結晶粒界付近のクロム欠乏相のクロム濃度別体積を定量的に測定する。

## 明 細 書

1 クロムを含むニッケル基合金の粒界腐食の非破壊検査方法及び検査装置

## 技術分野

5 本発明は、インコネル(Inconel)合金に代表されるクロムを含むニッケル基合金の熱鋭敏化による粒界腐食の非破壊検査方法及び検査装置に関する。

## 背景技術

10 クロムを含むニッケル基耐熱合金の代表的な合金であるインコネル合金は、ニッケルと約15～23wt%のクロムを主成分とする耐熱合金であり、鉄、コバルト、モリブデンを含む場合がある。代表的なインコネル600合金(Ni76.0%、Cr15.5%、Fe7.8%、Mn0.4%、Si0.2%、C0.08%：重量%)は、原子炉周辺機器、火力発電プラント、化学プラントなどに使用されているが、溶接時などの熱処理や高温長時間保持などによる熱鋭敏化によって結晶粒界に沿ってクロム炭化物が析出し、クロム欠乏層が生じる。そして、このクロム欠乏層が応力腐食割れの原因の1つとなる。

15 このような応力腐食割れの検査方法としては、従来、テストピースを動作環境に置き、定期的に取り出して、化学薬品による腐食を行い光学顕微鏡で観察する方法や電気化学的にクロム炭化物の析出物を腐食して調べる方法やシャルピー試験など、いずれも破壊試験による検査が行われている。

20 例えば、特許文献1には硝酸を含む水溶液中でニッケルが活性溶解を起こす電

1 位で分極を行い、クロムを含むニッケル基合金のクロム欠乏層を検出する粒界腐食試験方法が開示されている。

含フェライト系ステンレス鋼や低合金鋼などの鉄基合金製品の実機部材における高温時効脆化や歪損傷の検知に磁気測定方法を用いることは公知である（特許文献2、特許文献3）。

特許文献1 特公平2-54501号公報

特許文献2 特公平7-6950号公報

特許文献3 特開平4-218764号公報

#### 10 発明の開示

上述のとおり、インコネル合金に代表されるクロムを含むニッケル基合金は熱鋭敏化により結晶粒界付近にクロム炭化物が析出し、クロム欠乏相ができる。第1図は、インコネル600合金の結晶粒界付近にクロム炭化物が析出した場合のクロム濃度の分布を模式的に示したものであり、例えば、図示のように、10wt

15 %以下のクロム濃度が結晶粒界にできると応力腐食割れの危険が高まる。このクロム濃度分布はインコネル600合金構造材の溶接時の熱処理またはインコネル600合金構造体を600℃から700℃に長時間保持するときのクロム炭化物の析出によって生じ、保持時間によっても分布が変化する。

クロム欠乏相の従来の検査方法は上記のように表面を腐食したり、破断させた

20 りするために破壊を伴い非破壊検査の理念に反する方法である。また、表面のクロム欠乏相の情報しか得ることが出来なかった。また、欠乏相のクロム濃度および欠乏相の体積を定量的に調べることは時間と多大な労力を必要とする。

1 磁化率を測定する従来の方法は、結晶粒界付近のクロム原子の析出物やクロム  
欠乏相を定性的に観測することしかできない。

Fe 基合金部材の上記の磁気測定法は相変態に基づく飽和磁化などの変化を既  
知データと対比演算するものであり、クロムを含むニッケル基合金のクロム炭化  
5 物の析出に伴うクロム欠乏相のクロム濃度別体積を求めることはできない。

本発明者は、クロムを含むニッケル基合金の粒界腐食割れの原因となるクロム  
欠乏相の存在を磁氣的な手段を用いることによって定量的に測定できる非破壊検  
査方法及びそのための検査装置を開発した。

すなわち、本発明は、クロムを含むニッケル基合金の熱鋭敏化による粒界腐食  
1 0 を検査する方法において、該合金のクロム欠乏相のクロム濃度に対応するキュリ  
ー温度の最低から最高までの範囲内における測定温度範囲を等分した各測定温度  
でのテストピースの飽和磁化 $M_s(T_i)$ を測定することにより、下記の式(1)  
に基づいて $v_k$ を算出することによりクロム欠乏相の体積をクロム濃度別に定量的  
的に求めることを特徴とするクロムを含むニッケル基合金の粒界腐食の非破壊検  
1 5 査方法である。

(式)

$$M_s(T_i) = \sum_{k=1}^i \frac{v_k M_k(T_i)}{V} \quad (1)$$

2 0 ただし、 $v_k$ はクロム濃度 $C_k$ をもつクロム欠乏相の体積、 $V$ はテストピース  
の体積、 $k$ は測定条件に合わせて、測定温度 $T_{min}$ と測定温度 $T_{max}$ の間を $n$   
等分して決める自然数、 $M_k(T_i)$ は測定温度 $T_i$ におけるクロム濃度 $C_k$ をも

1 つクロム欠乏相の予め求めた下記の(a)、(b)、(c)のデータに基づく飽和磁化である。

(a) クロム欠乏相の絶対温度 0 Kにおける飽和磁化とクロム濃度の関係

(b) クロム欠乏相のキュリー温度とクロム濃度の関係

5 (c) クロム欠乏相の飽和磁化と測定温度の関係

また、本発明は、冷媒槽の中央部に設けられたテストピース収容部、該収容部の内壁に取り付けられたテストピース励磁器、テストピースを励磁器の中心位置に装入する支持体、テストピースの周囲に取り付ける磁束検出器、冷媒槽に冷媒を供給し、冷媒から発生した冷却ガスをテストピース収容部に流入させ、循環して冷却する冷凍機、テストピースの下部に設けた加熱用ヒーター、冷媒及び加熱用ヒーターによりテストピースの測定温度を制御する手段、からなることを特徴とする上記の非破壊検査方法に使用するためのテストピースの磁気特性検出装置である。

以下は、クロムを含むニッケル基合金の代表的なものとして知られるインコネル 600 合金について具体的に説明するが、本発明の方法の検査対象は該インコネル合金に限定されるものではない。インコネル合金には、インコネル 600、インコネル 601、インコネル 625、インコネル 690、インコネル 617 などがあり、インコネル 600 合金の成分の概略値はニッケル 74 wt%、クロム 16 wt%、鉄 10 wt% からなる。本発明において、クロムを含むニッケル基合金とは、これらのインコネル合金と同様にクロム炭化物の粒界析出を起こす程度にクロムを含有するニッケル基合金をいう。

インコネル 600 合金のキュリー温度(磁気遷移温度)は 109 K である。イン

1 コネル 600 合金の熱鋭敏化のメカニズム及び熱鋭敏化が起こる温度はこれまでの多くの研究で調べられてきた。これまでの熱鋭敏化の検証は化学薬品を用いた腐食や電気化学的な腐食によって行われ、熱鋭敏化が進む温度は 600 から 700℃であることが報告されている。

5 クロムを含むニッケル基合金は熱鋭敏化により結晶粒界付近にクロム炭化物が析出するが、クロム欠乏相のキュリー温度はクロム濃度に依存する。第 2 図には、インコネル 600 合金についてのクロム欠乏相のキュリー温度とクロム濃度との関係を示す。クロム濃度 14 wt% で勾配が少し変わるがクロム濃度の減少にほぼ比例してキュリー温度は高くなる。これまでの研究からクロム濃度が最も低いのは 6 wt% であり、この濃度に対応するキュリー温度は 450 K である。

本発明の検出方法では、このキュリー温度とクロム濃度の関係に基づく予め求めた測定温度  $T_i$  におけるクロム濃度  $C_k$  をもつクロム欠乏相の飽和磁化と、クロムを含むニッケル基合金のクロム欠乏相のクロム濃度に対応するキュリー温度の最低から最高までの温度である 109 K ~ 450 K の範囲内における一定の測定温度範囲を等分した各測定温度でのテストピースの飽和磁化の測定値に基づいて、所定の演算式によりテストピースのクロム欠乏相の平均の空間分布、すなわち結晶粒界付近のクロム欠乏相のクロム濃度別体積を定量的に測定するのが特徴である。

20 本発明の方法により、溶接時や高温での長期間使用によりクロム炭化物が析出したクロムを含むニッケル基合金の結晶粒界近傍のクロム欠乏相のクロム濃度別体積を定量的に求めることができる。

また、クロム欠乏相の体積  $v_1$ 、 $v_2$ 、 $\dots v_n$  の値からインコネル 600 構

1 造材の実質的なクロム炭化物の析出物の変化を定量的に求めることができる。

さらに、化学的不均一性は応力腐食割れの要因の一つであるが、例えば、10 wt%クロム濃度のクロム欠乏相の体積が分かることにより、シミュレーションなどにより応力腐食割れの起こる確率が計算できる。

5

#### 図面の簡単な説明

第1図は、インコネル600合金の粒界付近でのクロム炭化物とクロム欠乏相のクロム濃度分布の模式図である。第2図は、インコネル600合金のクロム欠乏相のキュリー温度とクロム濃度の相関を示すグラフである。第3図は、インコ  
10 ネル600合金の粒界付近でのクロム濃度別のクロム欠乏相の体積の分布を例示するグラフである。第4図は、インコネル600合金のクロム欠乏相の絶対温度0Kにおける飽和磁化とクロム濃度との相関を示すグラフである。第5図は、インコネル600合金のクロム欠乏相の各クロム濃度 ( $14\text{wt}\% \leq C_{Cr} \leq 16\text{wt}\%$ ) における飽和磁化と温度（温度、飽和磁化共に規格化してある。）との関係を示  
15 すグラフである。第6図は、インコネル600合金のクロム欠乏相の各クロム濃度 ( $9\text{wt}\% \leq C_{Cr} < 14\text{wt}\%$ ) における飽和磁化と温度（温度、飽和磁化共に規格化してある。）との関係を示すグラフである。第7図は、インコネル600合金の飽和磁化と磁化率の関係を示すグラフである。第8図は、本発明の方法を実施するために使用するテストピースの磁気特性検出装置の概念的な部分断面図であ  
20 る。第9図は、インコネル600合金を700℃で10時間時効したテストピースの各測定温度における磁化曲線を示すグラフである。第10図は、インコネル600合金の700℃で1時間、10時間の時効によって生じたクロム欠乏相の



- 1 クロム濃度別分布を本発明の方法で実際に求めた結果の一例を示すグラフである。
- 第11図は、インコネル600合金の700℃で10時間、100時間の時効によって生じたクロム欠乏相のクロム濃度別分布を本発明の方法で実際に求めた結果の一例を示すグラフである。第12図は、第10図に対応するクロム欠乏相の
- 5 厚さdを各クロム濃度に対して求めた結果の一例を示すグラフである。第13図は、第11図に対応するクロム欠乏相の厚さdを各クロム濃度に対して求めた結果の一例を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 10 クロムを含むニッケル基合金のクロム濃度 $C_k$ をもつクロム欠乏相の体積 $v_k$ を求める方法は以下の解析手順に基づいてプログラム化されている。

クロムを含むニッケル基合金の代表的なものであるインコネル600合金は、炭化物の析出を伴わない化学的に均一な組成の場合、キュリー温度(109 K)以上で飽和磁化がゼロである。しかし、クロム欠乏相が存在する場合にはクロム

15 欠乏相のクロム濃度に依存し、109 K以上の温度でも、飽和磁化をもつ。109 K以上の測定温度 $T_i$ でテストピースの飽和磁化を測定した場合、その飽和磁化 $M_s(T_i)$ は、下記(1)の計算式で求めることができる。

(式)

20

$$M_s(T_i) = \sum_{k=1}^i \frac{v_k M_k(T_i)}{V} \quad (1)$$

$v_k$ はクロム濃度 $C_k$ をもつクロム欠乏相の体積、 $V$ はテストピースの体積、

1  $k$  は測定条件に合わせて、測定温度  $T_{min}$  と測定温度  $T_{max}$  の間を  $n$  等分して  
 決める自然数である。  $n$  の数が多いほど分布を正確に測定でき、少ないと分布を  
 大雑把にしか捉えられない。測定温度  $T_{min}$  は、原理的にはクロムを含むニッ  
 ケル基合金のキュリー温度より低い温度から測定すればよいので 105 K、10  
 5 0 K でもよい。上限の測定温度  $T_{max}$  は 450 K とすることが望ましいが、室  
 温 300 K とすれば、クロム欠乏相の 16 wt% から 9 wt% の範囲の濃度分布を計  
 測することになる。以下は、 $T_{min}$  を 100 K、 $T_{max}$  を室温 300 K とした  
 場合について説明する。

$M_k(T_i)$  は測定温度  $T_i$  におけるクロム濃度  $C_k$  をもつクロム欠乏相の予め  
 1 0 求めた下記の (a)、(b)、(c) のデータに基づく飽和磁化である。

(a) クロム欠乏相の絶対温度 0 K における飽和磁化とクロム濃度の関係

(b) クロム欠乏相のキュリー温度とクロム濃度の関係

(c) クロム欠乏相の飽和磁化と測定温度の関係

具体的には、クロム濃度  $C_k$  をもつクロム欠乏相の絶対温度 0 K における飽和  
 1 5 磁化  $M_k(0)$  を求める。クロム濃度  $C_k$  をもつクロム欠乏相のキュリー温度  $T_c$  K  
 を求める。規格化した飽和磁化  $M_k(T_i)/M_k(0)$  と  $T_i/T_c$  K の関係 (c) か  
 ら  $T_i$  における飽和磁化  $M_k(T_i)/M_k(0)$  が求まる。飽和磁  $M_k(T_i)/M_k$   
 $(0)$  と先に求めておいた  $M_k(0)$  を用い、 $T_i$  におけるクロム濃度  $C_k$  をもつク  
 ロム欠乏相の飽和磁化  $M_k(T_i)$  を求めることができる。

2 0 式 (1) の  $M_k(T_i)$  を以上の方法で予め求めておき、テストピースの  $T_i$  K  
 における飽和磁化  $M_s(T_i)$  を計測することにより式 (1) の連立方程式を解く  
 ことにより  $v_k$  を求めることができる。

第3図に、インコネル600合金のクロム欠乏相の体積 $v_k$ とクロム濃度 $C_k$ の関係を予め求めた数値を示す。第4図には、インコネル600合金より得られたクロム欠乏相の絶対温度0 Kにおける飽和磁化とクロム濃度との関係を予め求めた値を示す。また、第5図に、インコネル600合金の欠乏相のクロム濃度が1.4 wt%以上の場合の飽和磁化と各測定温度との相関をキュリー温度及び飽和磁化とともに規格化して示す。また、第6図に、同じくクロム濃度が1.4 wt%未満の場合について示す。

第4図から、絶対温度0 Kにおけるクロム濃度 $C_k$ におけるクロム欠乏相の飽和磁化を求めることができる。また、第2図から、クロム濃度 $C_k$ におけるキュリー温度を求めることができる。このクロム濃度 $C_k$ におけるキュリー温度と測定温度 $T_i$ との比から第5図または第6図を利用し、測定温度 $T_i$ におけるクロム濃度 $C_k$ をもつクロム欠乏相の飽和磁化 $M_k(T_i)$ が求まる。

一方、測定温度 $T_i$ でのテストピースの飽和磁化 $M_s(T_i)$ の計測値は磁化曲線を計測することによって求める。測定温度 $T_i$ での磁化曲線は常磁性状態と強磁性状態が共存している。強磁性状態はクロム濃度が低く、キュリー温度が測定温度 $T_i$ 以下の領域から生じる。

式(1)において、 $v_k$ 以外は全ての物理量が上記の方法で求まる。未知数 $v_k$ は $n$ 個あり、式(1)も $n$ 個あるので、未知数 $v_k$ を連立方程式を解くことにより求めることができる。

上記の過程をたどり、 $v_1$ 、 $v_2$ 、 $\dots$   $v_n$ を求めるためには、実際に $M_s(T_i)$ を求めなければならない。上記の方法で、 $M_s(T_i)$ を直接求める際には、冷媒及びヒータを用いてテストピースを各測定温度になるように制御し、外部から、

1 例えば、 $0 \sim 2 \times 10^4 \text{Oe}$ の範囲の磁場を加えて計測する。強い磁場を発生させるためには測定装置の大型化などの問題がある。そこで、弱い磁場で簡易的に求める方法を次に示す。

飽和磁化と弱い磁場での測定温度  $T_i$  における磁化率  $\chi_o(T_i)$  との間には下記の (2) 式で表される簡単な相関がある。

$$\chi_o(T_i) = A M_s(T_i) \quad (2)$$

A は比例乗数である。

例えば、 $50 \text{ Oe}$ での磁化を磁化率  $\chi_o$  とすると、第7図には、 $\chi_o(T_i)$  と  $M_s(T_i)$  の相関をとってある。 $\chi_o(T_i)$  と  $M_s(T_i)$  の間には非常に良い相関があることを示す。A は測定温度やクロム濃度にはほとんど独立な定数である。測定温度  $T_i$  における飽和磁化  $M_s(T_i)$  を直接求める代わりに弱い磁場の磁化を求め、(2) 式の相関から間接的に求めることが出来る。A の値は予め求めておく。

上述した各温度での測定により得られた磁化特性は、 $50 \text{ Oe}$  という弱い磁場での磁化であるので、テストピースの飽和磁化の値を直接求めることが出来ない。

15 ゆえに、予め、通常の磁化測定により磁化特性を得るための係数を求める必要があるが、この係数は、既知の実測材料と同じテストピースで予め測定し、前もって求めておくことができる。

上述のようにして求めた擬似的磁化特性により磁化率の値が求められる。この値からクロム原子の析出によるテストピースの内部の実質的な熱鋭敏化の存在を確認し、その量を決めることができる。

ここで、定数 A は材料の内部構造によって定まるが、テストピースについて、この定数 A をテストピースと同種の材料のテストピースで前もって求めておき、

- 1      それらの定数を用いて、上記式（２）から、磁化率の値とクロム欠乏相の体積比の関係を求める。上述の測定で求めた磁化率の値に対応する、熱鋭敏化によって変態したクロム欠乏相の体積が容易に求められる。したがって、実際に、 $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\dots$   $\nu_n$ を求める際には強い磁場を必要としない。
- 5      したがって、本発明のインコネル６００合金構造材の熱鋭敏化の非破壊検査方法によれば、測定により得られた疑似的な磁化曲線から磁化率の値を求め、第１０図に例示する如きクロム欠乏相の大きさを構造材を破壊しないで正確に求めることができ、熱鋭敏化した材料とその材料の標準的な関係とを比較することで、インコネル６００合金構造材の熱鋭敏化によるクロム欠乏相の平均の空間分布を
- 10      非破壊的に測定できる。上記の解析は予めプログラムされた演算装置で簡単にできる。

第８図は、本発明の方法を実施するために使用する磁気特性検出装置の概念的な部分断面図である。第８図に示すように、冷媒槽１の中央部にテストピース収容部２を設け、収容部２の内壁に電磁石または超伝導磁石からなる励磁器３を取り付ける。冷媒槽１には冷凍機４から冷媒を供給管５により供給する。テストピース収容部２の下部には冷媒からのガスをテストピース収容部２に流入させる冷却ガス供給管６を設ける。テストピース８を冷やしたガスはテストピース収容部２の上方から冷却ガス排出管７を経て冷凍機４へ循環させる。

15

テストピース８はテストピース支持体に取り付けて、テストピース８が励磁器

20      ３の中心位置になるように装入する。第８図では、テストピース８をテストピース支持棒９の下部に取り付け、支持棒９をテストピース収容部２の中心部に上方からテストピース８が励磁器３の中心位置になるように装入した状態を示す。テ

1 ストピース 8 の周囲に磁束検出器 10 を取り付ける。磁束検出器 10 からの計測データは導線 11 を介して磁化特性を解析し、クロム欠乏相の体積を算出する演算装置 12 に取り込まれる。

5 励磁器 3 にはコントローラ（図示せず）により励磁電流を供給する。テストピース収容部 2 の底部近くのテストピース下部にはテストピース 8 の測定温度をコントロールするためのヒータ 13 を設置する。支持棒 9 の下端にはテストピース 8 の温度測定用の温度計 14 を設置する。冷媒としては液体窒素を使用できる。

この磁気特性検出装置を用いて、まず、テストピース 8 の温度が冷媒及び加熱用ヒーター 13 によりテストピースの測定温度を制御する手段（図示せず）を用  
10 いて均一にコントロールされた後、コントローラにより励磁器 3 に励磁電流が供給され、このとき磁束検出器 10 に誘起した電圧の測定データが、演算装置 12 に導かれて増幅積分され、その結果、測定温度におけるテストピース 8 の磁化特性が得られ、解析プログラムにより演算されたクロム欠乏相の体積が表示装置 15 に表示される。さらに、等分された各測定温度において磁化特性の測定を繰り返す。これにより、クロム欠乏相のクロム濃度に対応するキュリー温度の最低から最高までの範囲内における測定温度範囲を等分した各測定温度でのテストピースの飽和磁化  $M_k(T_i)$  が測定できる。

（実施例）

#### 実施例 1

20 インコネル 600 合金を 700℃ で 10 時間時効してテストピースとした。このテストピースを第 8 図に示すような検査装置を用いて飽和磁化を測定した。

測定温度は、100 K から 300 K の温度範囲を 10 等分した。各測定温度

1 の磁化曲線は第9図に示すようになった。第9図に示す磁化曲線から測定温度  $T_i$  での飽和磁化  $M_s(T_i)$  を磁化曲線を外挿し縦軸（外部磁場ゼロ）の交点から求める。その結果の測定温度  $T_i$  と飽和磁化  $M_s(T_i)$ （単位  $\text{emu/g}$ ）の関係を表1に示す。

5 (表1)

700 °Cで10時間時効したインコネル600の各温度での飽和磁化

温度	100 K	120 K	140 K	160 K	180 K	200 K	220 K	240 K	260 K	280 K	300 K
$M_s(T_i)$	11.8	8.42	5.23	2.75	1.27	0.58	0.271	0.13	0.067	.037	0.015

$\nu_k$  ( $k=1, 2, 3, \dots, 10$ ) は以下のように演算して求めた。

10  $M_s(300)$  は、式(1)において、 $T_i=300$ 、 $k=1$  として、下記の式(3)で表される。

$$M_s(300) = \nu_1 M_1(300) / V \quad (3)$$

300K以上のキュリー温度をもつクロム欠乏相はクロム濃度が10.2wt%以下である。いま、300K以上のキュリー温度をもつクロム欠乏相をキュリー温度350Kの

15 クロム欠乏相で代表させる。キュリー温度が350Kのクロム欠乏相のクロム濃度は、第2図から8.82wt%であるので、絶対温度0Kでの飽和磁化は、第4図から38.3  $\text{emu/g}$  となる。クロム濃度8.82wt%でのキュリー温度は350Kであるので、300Kでの飽和磁化は、第6図から  $300/350 (=0.86)$  に対する規格化された飽和磁化は0.52で、予め求めたデータに基づく飽和磁化は  $38.3 \times 0.52$  すなわち  $M_1(300) = 19.9 \text{emu/g}$  となる。 $M_s(300)$  は、表1から  $M_s(300) = 0.015 \text{emu/g}$  となる。よって、 $\nu_1/V$  は  $7.5 \times 10^{-4}$  となる。

同じように、キュリー温度が280K以上300K未満すなわちクロム濃度が11. xwt

1 %以下10wt%以上の相の体積 $\nu_2$ も、下記の式(4)により求めることができる。

$$M_s(280) = \{\nu_1 M_1(280) + \nu_2 M_2(280)\} / V \quad (4)$$

5  $M_s(280) = 0.037 \text{ emu/g}$  は実測値(表1)から求まる。 $\nu_1/V$ は前過程で $7.5 \times 10^{-4}$ と求まっている。 $M_1(280)$ はクロム濃度8.82wt%での280Kでの飽和磁化  
 5 であるので、第6図から $280/350 = 0.80$ に対する規格化した飽和磁化は0.602であり、  
 予め求めたデータに基づく飽和磁化は $38.3 \times 0.602$ すなわち $23.0 \text{ emu/g}$ となる。

$M_2(280)$ はクロム濃度が10.7wt%(キュリー温度300K)での飽和磁化である。  
 $M_2(280)$ の絶対温度0Kでの飽和磁化は、第4図から $33.8 \text{ emu/g}$ であるので、  
 第6図から、 $280/300 (= 0.93)$ での規格化された飽和磁化は0.36であるの  
 10 で、予め求めたデータに基づく飽和磁化は $33.8 \times 0.36$ から280Kにおける $M_2(280) = 12.2 \text{ emu/g}$ が求まる。これらの値を式(4)に代入し、 $0.037 = 7.7 \times 10^{-4} \times 23.0 + 12.2 \nu_2 / V$ より、 $\nu_2 / V = 1.58 \times 10^{-3}$ となり、 $\nu_2$ が求まる。

以上の操作を繰り返すことにより、その他の体積比 $\nu_3/V$ 、 $\nu_4/V$ 、 $\dots \nu_{10}/V$ の値が求まる。

15 実際のインコネル600合金には時効前からクロムの析出物が存在している。  
 このことを考慮して求めた結晶粒界近傍のクロム欠乏相のクロム濃度と体積の関係を第10図、第11図に示す。

第10図には、 $700^\circ\text{C}$ で1時間と10時間時効処理したことによって析出した結果を示している。第11図には、 $700^\circ\text{C}$ で10時間と100時間時効処理  
 20 したことによって析出した結果を示している。これらの結果は、時効後の析出物の体積から時効する前の体積を差し引いた結果を示す。第11図には、クロムの析出物が結晶粒界に析出したとし、クロム析出物の粒界付近の分布を計算した結



1 果である。時効時間によりクロム欠乏相の体積が増加し、時効時間が10時間で  
欠乏相が広がる（第10図）。その後、周りからクロムが供給され回復する（第  
11図）。この現象は電子顕微鏡観察の結果と一致する。

また、先に求めた、 $v_1$ 、 $v_2$ 、 $v_3$ 、…から結晶粒を球とみなして結晶粒界  
5 近傍のクロム欠乏相の分布を簡単な方法で求めることができる。すなわち、結晶  
粒を球として、その半径を $r$ 、体積を $V$ 、クロム濃度 $C_k$ のクロム欠乏相の厚さ  
を $d$ とすると、 $v_k/V = (4\pi r^2 d) / (4/3\pi r^3) = 3d/r$ から、 $v_k/V$   
は求まっているのでクロム欠乏相の厚さ $d$ を各クロム濃度に対して求めること  
ができる。第12図、第13図にその結果を示す。横軸は結晶粒界を0nmとし  
10 たクロム欠乏相の厚さ（nm）である。

上記の例は110Kから300Kの温度範囲を10等分した例を示したが、温度範囲を  
必要な情報に応じて適当にとることが出来る。また、さらに細かく等分すること  
によりクロム欠乏相の濃度分布に関する情報をよりきめ細かく得ることが出来る。

## 15 産業上の利用可能性

本発明により、磁化測定器で、飽和磁化を直接測定し、又は磁化率を測定して、  
磁化率を用いて間接的に飽和磁化を測定し、その大きさとクロム欠乏相の予め求  
めたデータに基づく飽和磁化からクロムを含有するニッケル基合金のクロム濃度  
ごとのクロム欠乏相の体積を求めることができる。

20 それゆえ、本発明の方法によれば、原子炉や火力発電所の発電機などのインコ  
ネル600で代表されるクロムを含有するニッケル基合金で製造される構造物の  
熱鋭敏化の程度を、粒界腐食割れにより亀裂が発生する前段階で、非破壊的に正

1 確に検査できる。なおかつ、小型の冷凍機を具える簡単な磁気特性検出装置で検査することができる。

化学的であろうと、電気化学的であろうと腐食による方法は非破壊検査にはならない。また、これまでの電気化学的腐食による方法はテストピース表面のクロ  
5 ム欠乏相の情報しか得られなかったのに対し、磁氣的な方法はテストピース表面及び内部を含めたテストピース全体の平均の情報を得ることができる。本発明の方法は、測定精度の面からも従来の電気化学的腐食による方法より優れている。

1 0

1 5

2 0

## 請 求 の 範 囲

1. クロムを含むニッケル基合金の熱鋭敏化による粒界腐食を検査する方法において、該合金のクロム欠乏相のクロム濃度に対応するキュリー温度の最低から最高までの範囲内における測定温度範囲を等分した各測定温度でのテストピースの飽和磁化 $M_s(T_i)$ を測定することにより、下記の式(1)に基づいて $v_k$ を算出することによりクロム欠乏相の体積をクロム濃度別に定量的に求めることを特徴とするクロムを含むニッケル基合金の粒界腐食の非破壊検査方法。

(式)

$$M_s(T_i) = \sum_{k=1}^l \frac{v_k M_k(T_i)}{V} \quad (1)$$

ただし、 $v_k$ はクロム濃度 $C_k$ をもつクロム欠乏相の体積、 $V$ はテストピースの体積、 $k$ は測定条件に合わせて、測定温度 $T_{min}$ と測定温度 $T_{max}$ の間を $n$ 等分して決める自然数、 $M_k(T_i)$ は測定温度 $T_i$ におけるクロム濃度 $C_k$ をもつクロム欠乏相の予め求めた下記の(a)、(b)、(c)のデータに基づく飽和磁化である。

(a) クロム欠乏相の絶対温度0 Kにおける飽和磁化とクロム濃度の関係

(b) クロム欠乏相のキュリー温度とクロム濃度の関係

(c) クロム欠乏相の飽和磁化と測定温度の関係

2. 冷媒槽の中央部に設けられたテストピース収容部、該収容部の内壁に取り付けられたテストピース励磁器、テストピースを励磁器の中心位置に装入する支持

1 体、テストピースの周囲に取り付ける磁束検出器、冷媒槽に冷媒を供給し、冷媒  
から発生した冷却ガスをテストピース収容部に流入させ、循環して冷却する冷凍  
機、テストピースの下部に設けた加熱用ヒーター、冷媒及び加熱用ヒーターによ  
りテストピースの測定温度を制御する手段、からなることを特徴とする請求の範  
5 囲第1項記載の非破壊検査方法に使用するためのテストピースの磁気特性検出装  
置。

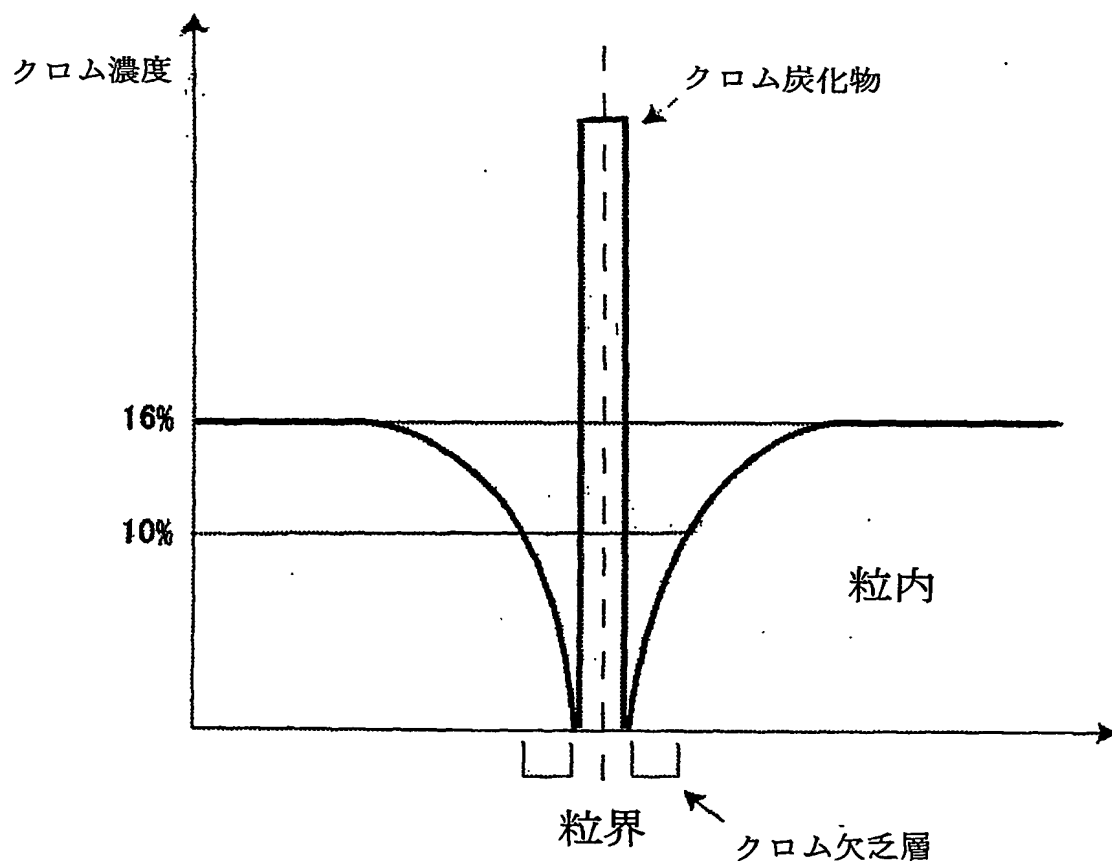
1 0

1 5

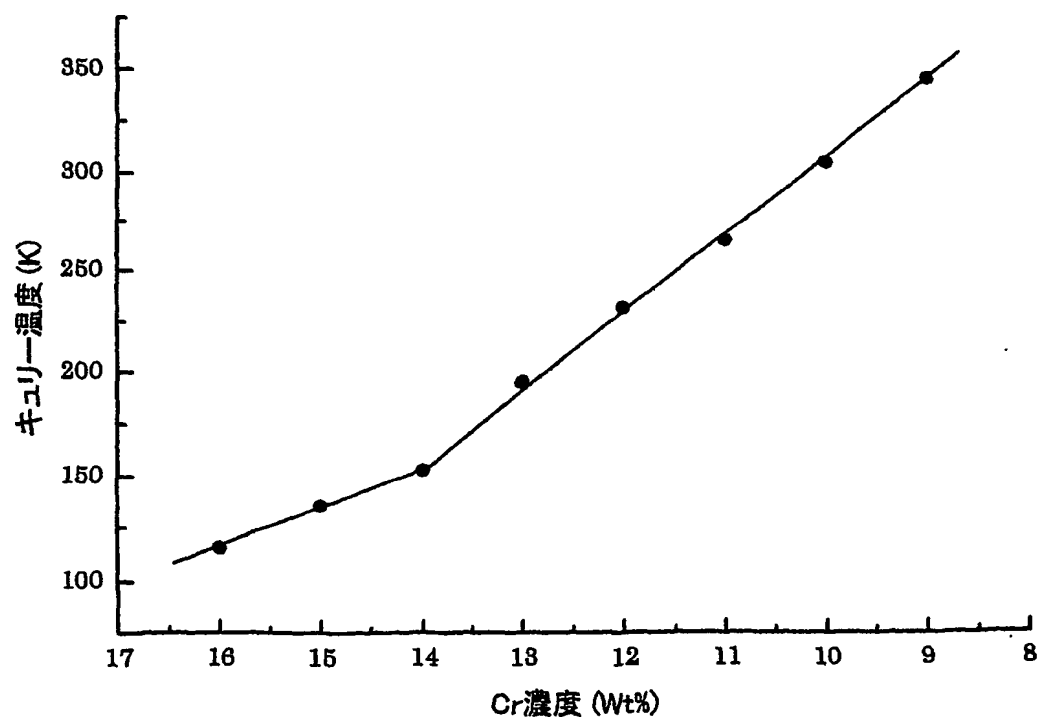
2 0

1/8

第1図

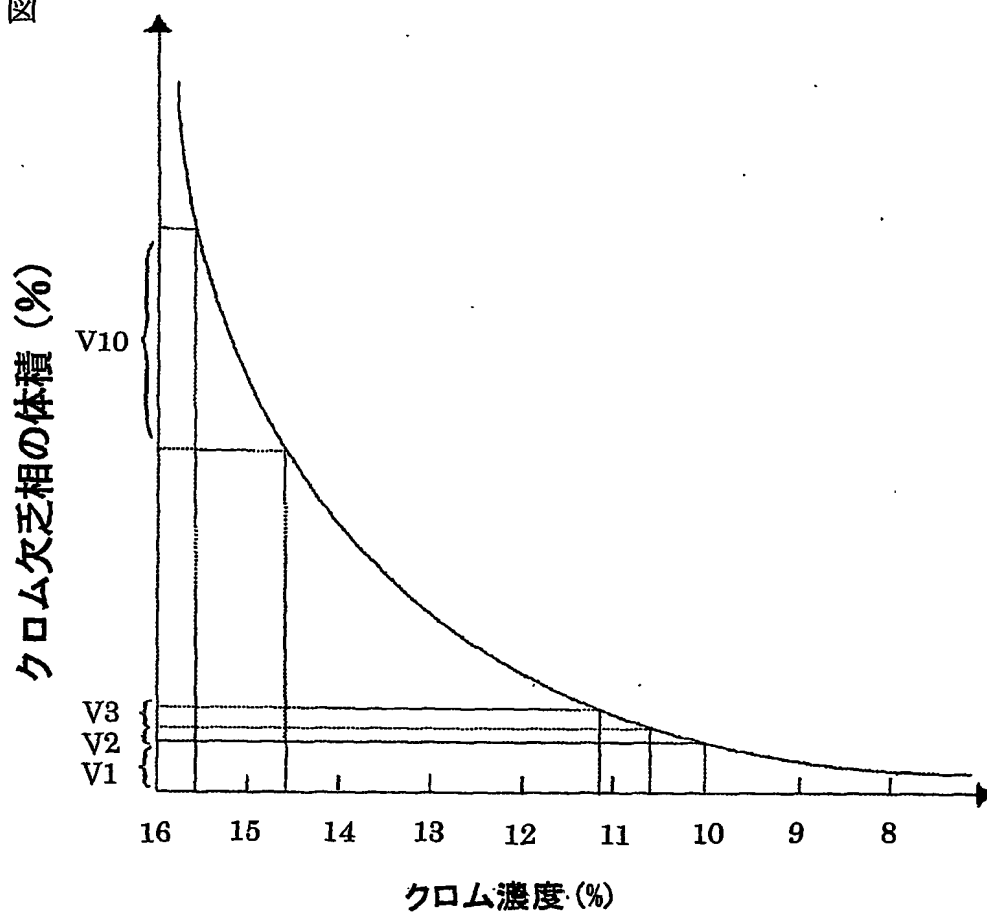


第2図

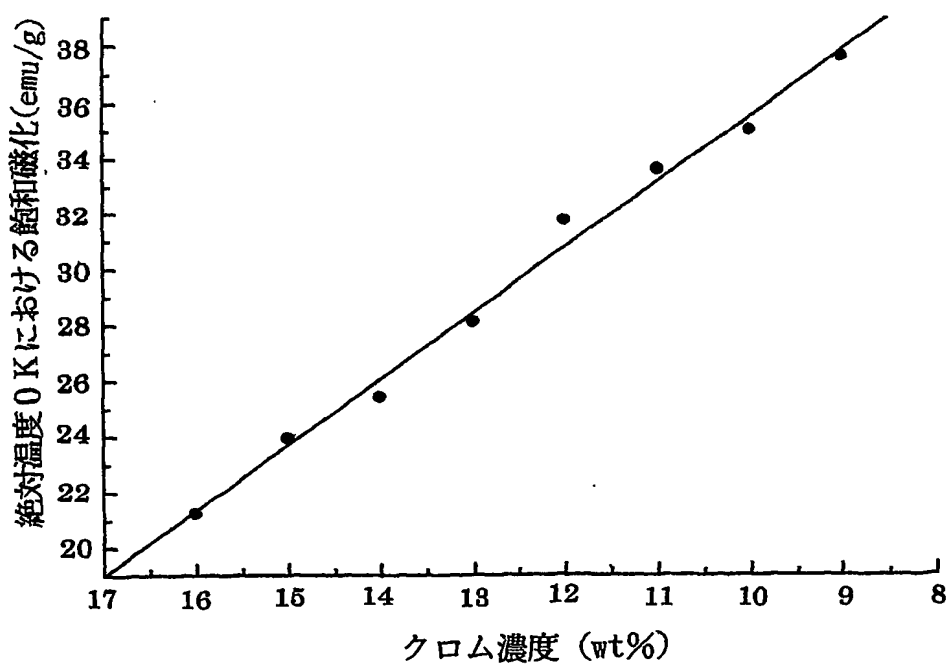


2/8

第3図

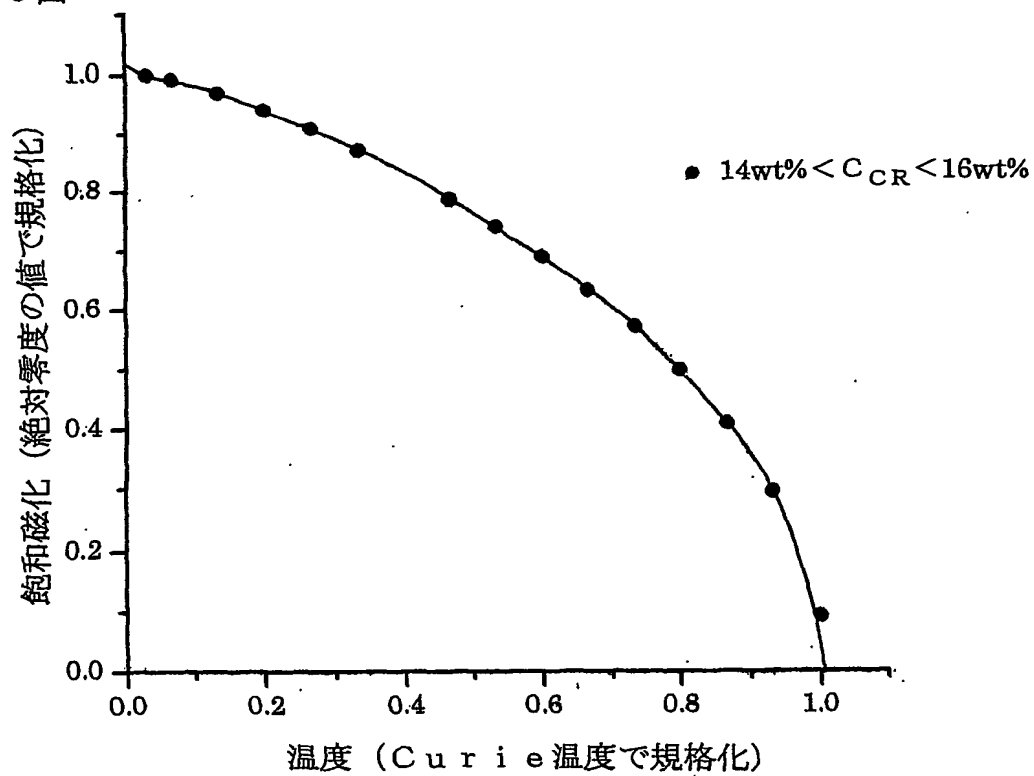


第4図

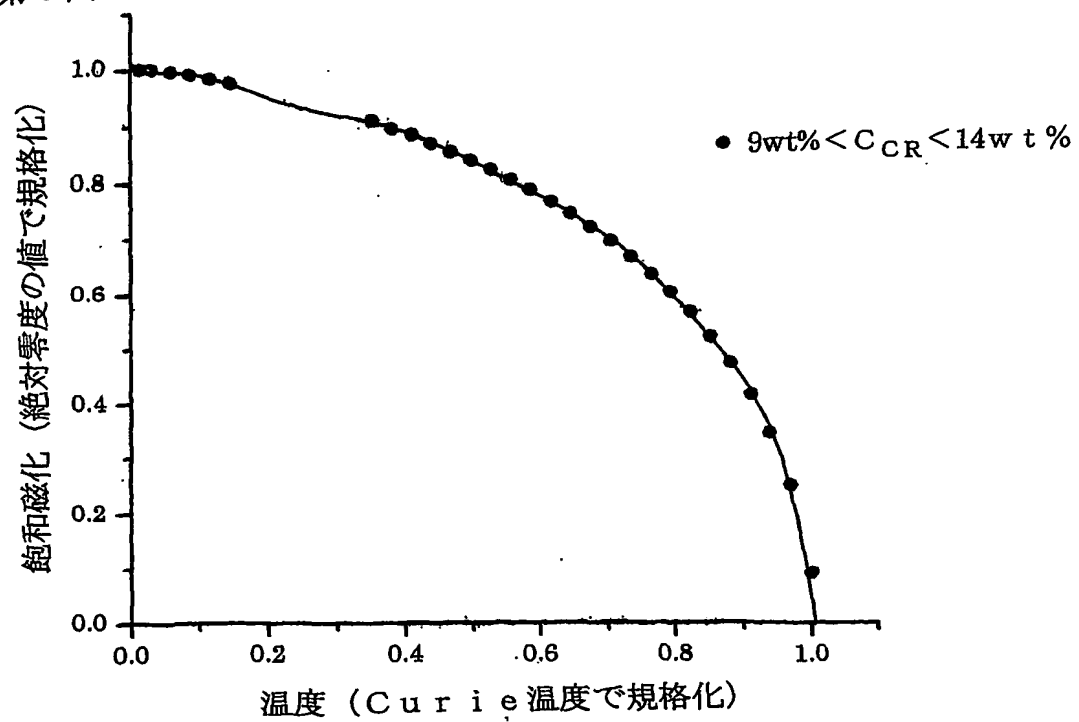


3/8

第5図

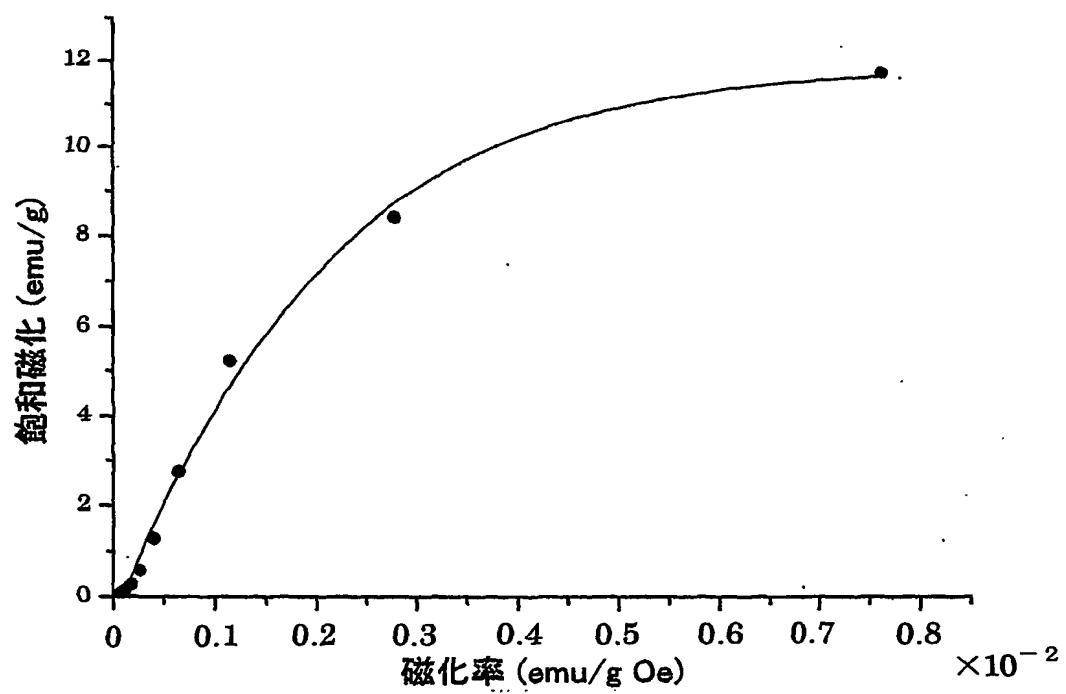


第6図



4/8

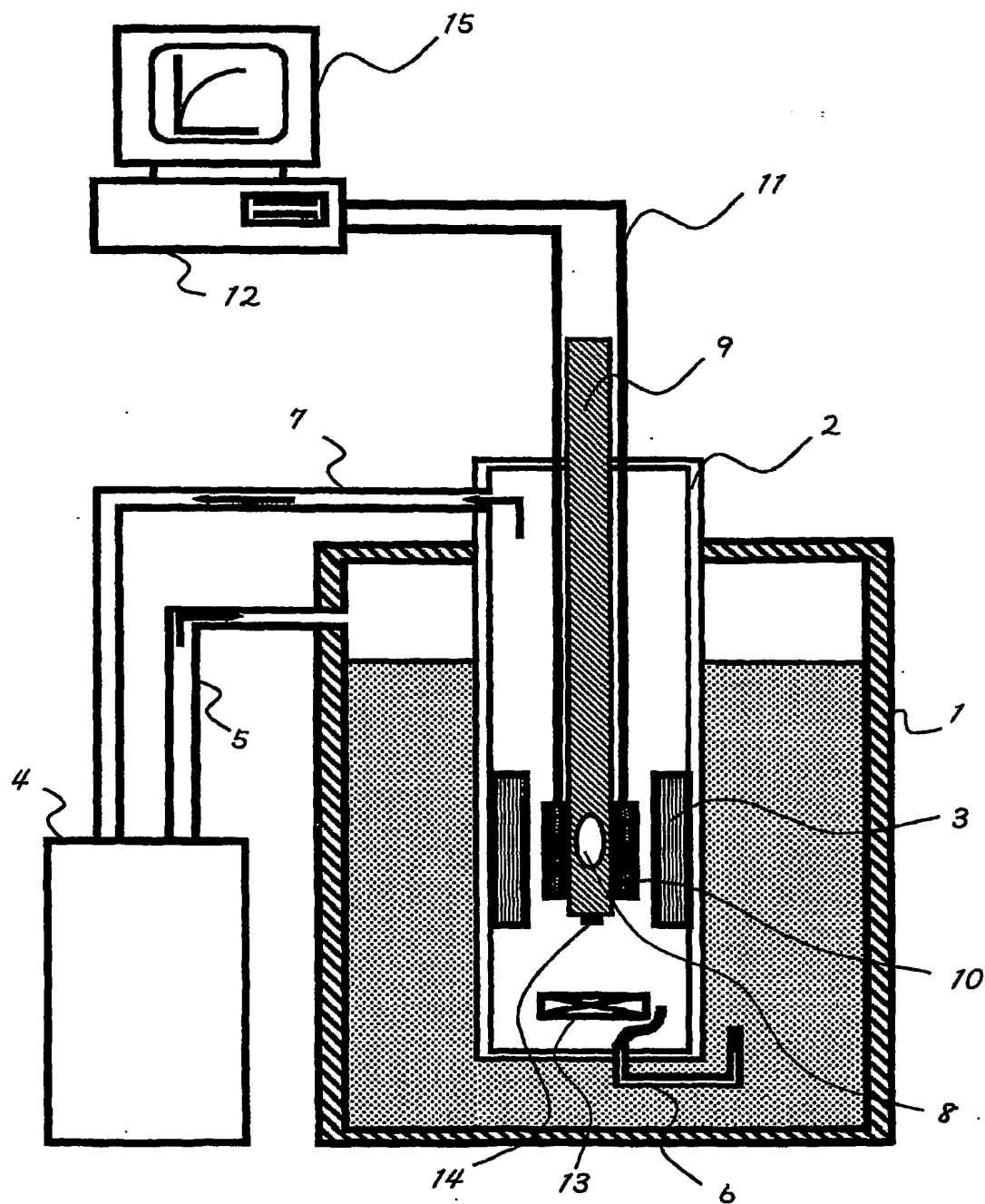
第7図





5/8

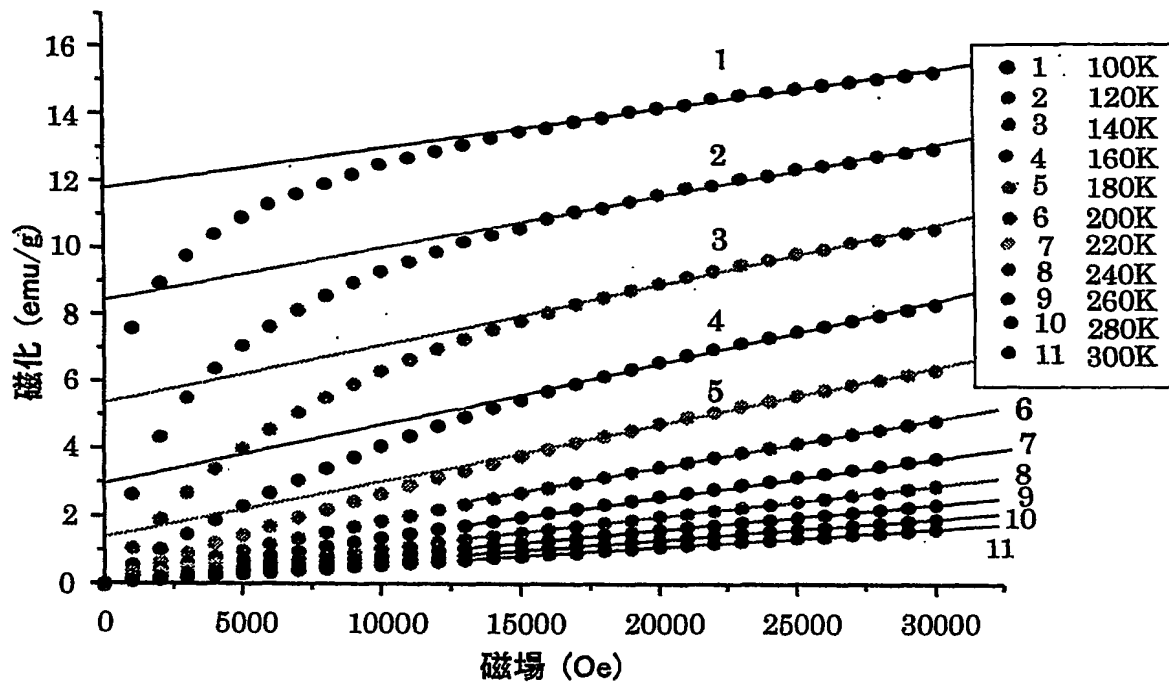
第 8 図



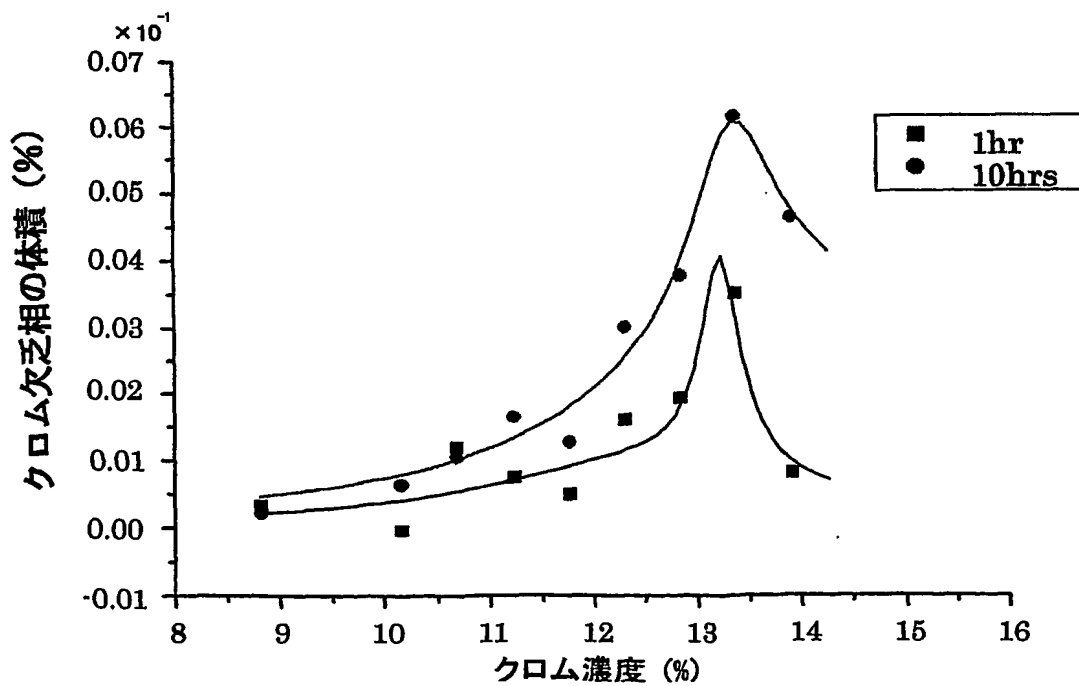
BEST AVAILABLE COPY

6/8

第9図



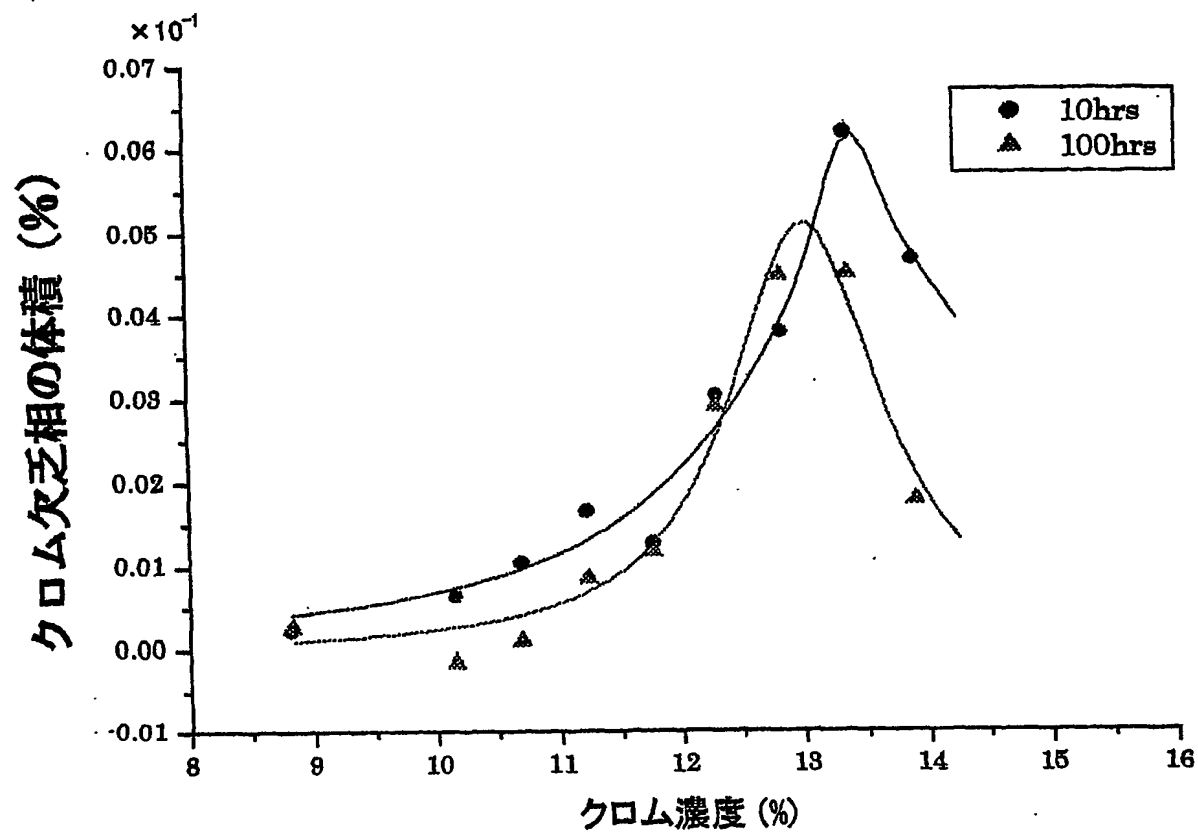
第10図



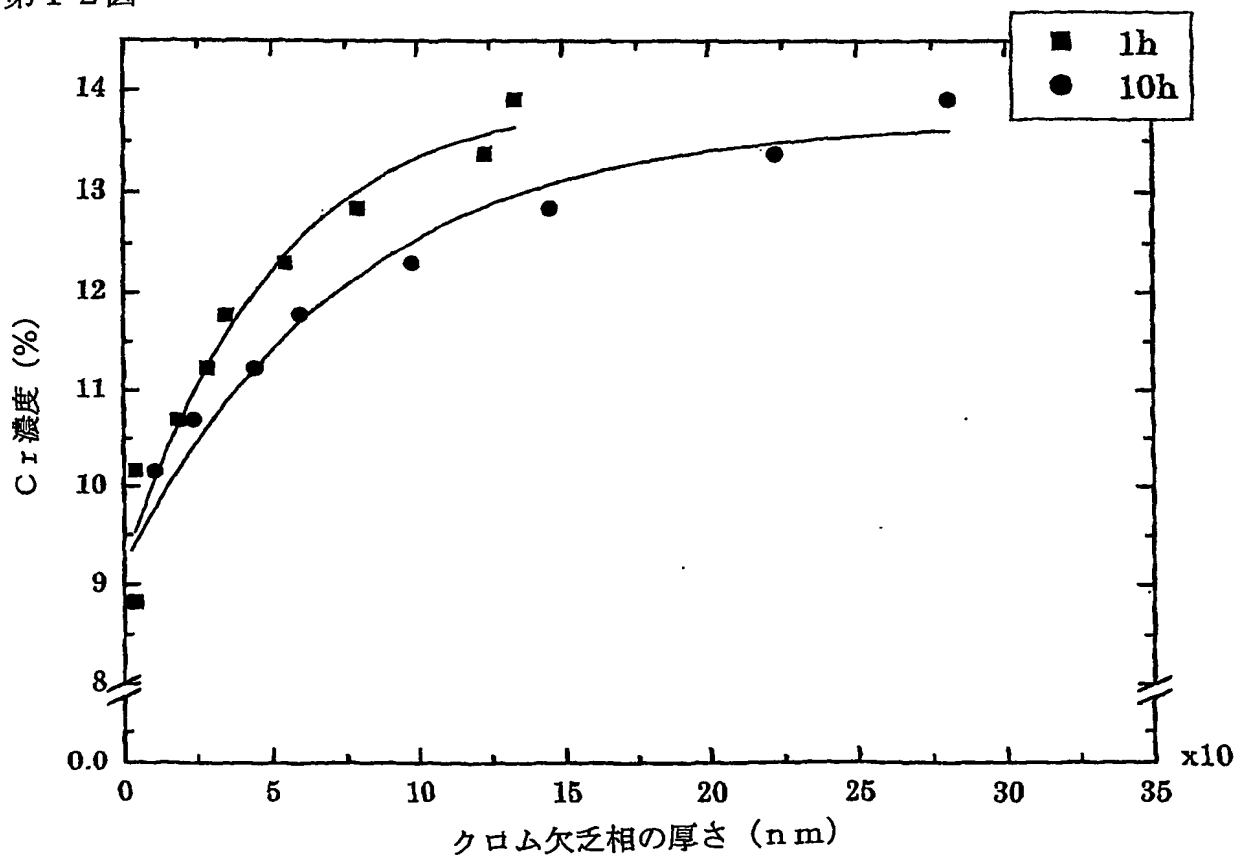
BEST AVAILABLE COPY

7/8

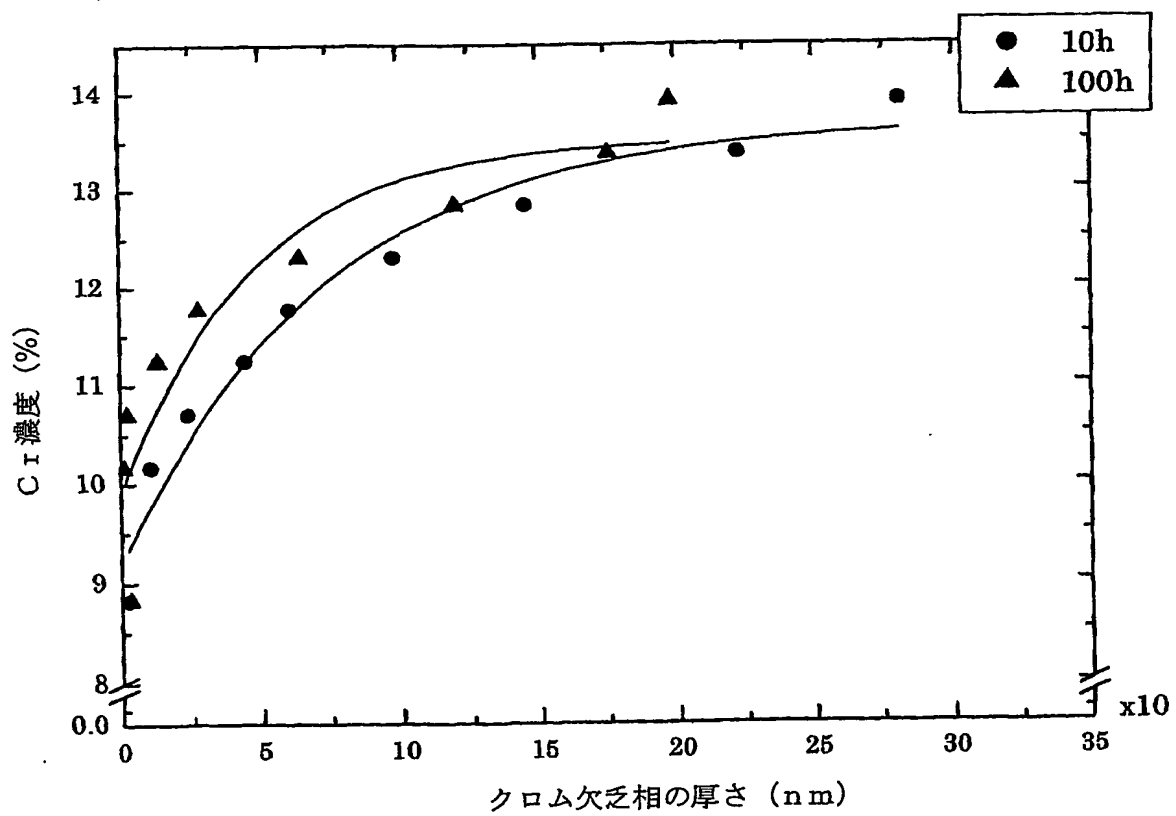
第 1 1 図



第 1 2 図



第13図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/04581

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> G01N27/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G01N27/72-27/90

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JOIS[RYUKAIFUSHOKU, NETSUEIBINKA, KUROMU, HOWAJIKA] (in Japanese)  
WPI[intergranular corrosion, thermally sensitize, chrome, saturation magnetization]

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-42060 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 25 March, 1980 (25.03.80), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1, 2
A	JP 54-156697 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 10 December, 1979 (10.12.79), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1, 2
A	JP 2001-141700 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), Full text; Figs. 1 to 16 (Family: none)	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
11 June, 2003 (11.06.03)

Date of mailing of the international search report  
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/04581

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 170482/1988 (Laid-open No. 91980/1990) (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), 20 July, 1990 (20.07.90), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	2

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G01N 27/72

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G01N 27/72-27/90

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS	[粒界腐食, 熱鋭敏化, クロム, 飽和磁化]
WPI	[intergranular corrosion, thermally sensitize, chrome, saturation magnetization]

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 55-42060 A (住友金属工業株式会社) 1980. 3. 25, 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 54-156697 A (三菱重工業株式会社) 1979. 12. 10, 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2001-141700 A (大阪瓦斯株式会社) 2001. 05. 25, 全文, 第1-16図 (ファミリーなし)	2

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
平田 佳規



2W 3009

電話番号 03-3581-1101 内線 3290

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	日本国実用新案登録出願 63-170482 号 (日本国実用新案登録出願 公開 2-91980 号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影し たマイクロフィルム (住友重機械工業株式会社) 1990. 07. 20, 全文, 第 1-2 図 (ファミリーなし)	2